

© EPODOC / EPO

PN - JP5269472 A 19931019

PD - 1993-10-19

PR - JP19920071650 19920327

OPD - 1992-03-27

IC - C02F1/58 ; C02F1/42 ; C02F1/58 ; C02F9/00 ; C02F1/52

© WPI / DERWENT

TI - Treatment of ammonia and fluorine ion contg. water - by contacting water with cation exchange resin of alkali metal form to adsorb ammonium ion and aggregating fluoride ion for removal

PR - JP19920071650 19920327

PN - JP5269472 A 19931019 DW199346 C02F1/58 005pp

PA - (KURK ) KURITA WATER IND LTD

IC - C02F1/42 ;C02F1/52 ;C02F1/58 ;C02F9/00

AB - J05269472 Cation exchange resin of alkali metal form is contacted with NH<sub>4</sub>(-) and F(-) contg. water to adsorb NH<sub>4</sub>(-) on the in exchange and then F(-) is aggregated to remove it.

- To effectively contact the water with the cation exchange resin, a cation exchange resin layer is used. The ion exchange step is stopped when NH<sub>4</sub>(-) is leaked in treated water and regeneration step is started. F(-) in the treated water, from which NH<sub>4</sub>(-) is removed, is deposited in insol. cpds. and aggregated using slaked lime, CaCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> or PAC as the flocculant in such amts. that the concn. is 500-2000 mg/l or 500-1000 mg/l when the Ca-contg. cpd. or the Al-contg. cpd. is respectively added. To promote the aggregation when the aggregation does not occur by the reagent used for the deposition, organic polymer flocculant can be added and the water is stirred. The insol. cpds. are sep'd. by sedimentation or filtration in aggregated state.

- ADVANTAGE - NH<sub>4</sub>(-) and F(-) are effectively removed as NH<sub>4</sub>(-) is adsorbed on cation exchange resin without being subjected to the influence of alkaline earth metal or Al, which is added to aggregate F(-) so that accompanying biological nitrification and denitrification can be omitted or an appts., for that treatment can be made smaller. A large quantity of the water can be treated. (Dwg0/1)

OPD - 1992-03-27

AN - 1993-364484 [46]

© PAJ / JPO

PN - JP5269472 A 19931019

PD - 1993-10-19

AP - JP19920071650 19920327

IN - KATO ISAMU; others:01

PA - KURITA WATER IND LTD

TI - TREATMENT OF WATER CONTAINING AMMONIA AND FLUORINE ION

AB - PURPOSE:To efficiently remove ammonia and a fluorine ion from water containing ammonia and a fluorine ion by reducing the effect of an alkaline earth metal ion, an aluminum ion or the like.

- CONSTITUTION:Water containing ammonia and a fluorine ion is brought into contact with an alkali metal type cation exchange resin to adsorb ammonia by ion exchange and, thereafter, the fluorine ion is removed by flocculation separation.

SI - C02F1/52

I - C02F1/58 ;C02F1/42 ;C02F1/58 ;C02F9/00

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-269472

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 02 F	1/58	CDJ P		
	1/42	CDJ F		
	1/58	CDG M		
	9/00	Z 8515-4D		
// C 02 F	1/52	CDG J 7824-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-71650	(71)出願人	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22)出願日	平成4年(1992)3月27日	(72)発明者	加藤 勇 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田 工業株式会社内
		(72)発明者	鶴見 武 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田 工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 柳原 成

(54)【発明の名称】 アンモニアおよびフッ素イオン含有水の処理方法

(57)【要約】

【目的】 アンモニアおよびフッ素イオン含有水から、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン等の影響を少なくして、効率よくアンモニアおよびフッ素イオンを除去する処理方法を得る。

【構成】 アンモニアおよびフッ素イオン含有水を、アルカリ金属形カチオン交換樹脂と接触させて、イオン交換によりアンモニアを交換吸着した後、凝集分離によりフッ素イオンを除去する。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニアおよびフッ素イオン含有水を、アルカリ金属形カチオン交換樹脂と接触させて、イオン交換によりアンモニアを交換吸着した後、凝集分離によりフッ素イオンを除去することを特徴とするアンモニアおよびフッ素イオン含有水の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アンモニアおよびフッ素イオン含有水からアンモニアおよびフッ素イオンを除去するための処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造工場から生ずる廃液には、フッ素化合物、BOD成分のほかに、アンモニアが含まれている。このようなアンモニアおよびフッ素イオン含有廃水のフッ素の処理は、一般にカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオンが使用されている。

【0003】 従来、アンモニア含有水からアンモニアを除去する方法として知られているストリッピング、塩素酸化法などの方法は、高濃度にアンモニアを含有する廃水の処理には適しているが、半導体工場廃水のように低濃度のアンモニア含有水には、経済性、二次公害等の面から適用できない。このため低濃度アンモニアおよびフッ素イオン含有水の処理には、一般に凝集沈殿分離によりフッ素イオンを除去した後、生物学的硝化脱窒法が適用されているが、硝化工程に長時間を要し、装置も大形化するという問題点がある。

【0004】 一方、イオン交換によりアンモニアを除去する方法も知られている（特公昭53-25313号）。この方法はアンモニア含有水をアルカリ金属形カチオン交換樹脂と接触させてアンモニアを交換吸着した後、水酸化ナトリウム等のアルカリ液で再生する方法であり、効率よくアンモニアの交換吸着および再生を行うことができる。

【0005】 しかしこの方法では、アルカリ土類金属イオンあるいはアルミニウムイオンが共存すると、そのイオンがアンモニアよりも強い選択性で交換吸着され、これが再生の際に水酸化物として析出し、樹脂層を閉塞す\*

表 1

pH	3.1~10.8	NH <sub>4</sub> -N	10~90mg/l
COD	40~260mg/l	NO <sub>2</sub> -N	0.3~15.6mg/l
SS	50~600mg/l	NO <sub>3</sub> -N	0.3~28mg/l
F	30~120mg/l	Ca	6~40mg/l

【0010】 本発明で使用するカチオン交換樹脂は、強酸性カチオン交換樹脂が好ましく、Na形等のアルカリ金属形で使用する。カチオン交換樹脂をアルカリ金属形とするには、樹脂をアルカリ金属塩と接触させることにより行う。

\*る。このためフッ素イオンの除去後にこの方法を適用すると、フッ素イオン除去のために添加したカルシウムイオン、アルミニウムイオン等が処理を阻害するなどの問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の問題点を解決するため、アルカリ土類イオン、アルミニウムイオンなどの影響を少なくて、効率よくアンモニアおよびフッ素イオンを除去することが可能なアンモニアおよびフッ素イオン含有水の処理方法を得ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アンモニアおよびフッ素イオン含有水を、アルカリ金属形カチオン交換樹脂と接触させて、イオン交換によりアンモニアを交換吸着した後、凝集分離によりフッ素イオンを除去することを特徴とするアンモニアおよびフッ素イオン含有水の処理方法である。

【0008】 本発明において処理対象とする被処理水としてのアンモニアおよびフッ素イオン含有水は、アンモニアおよびフッ素イオンを含む水であり、このほかにカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオンを含有していてもよい。このような被処理水は、用水、廃水、プロセス水等の区別なく、あらゆる水が処理対象となる。被処理水中のアンモニア濃度は制限されないが、低濃度のものが処理に適している。フッ素イオンの量は凝集分離が可能な程度に含まれていればよい。またアルカリ土類金属イオンが含まれる場合、アルカリ土類金属イオンは実質的にカチオン交換樹脂にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が交換吸着されることを阻害しない程度に含まれていればよい。このような被処理水としては、半導体工場廃水、肥料工場廃水などがあげられる。被処理水中にはアンモニア、フッ素イオンおよびアルカリ土類金属以外の成分が含まれていてもよい。

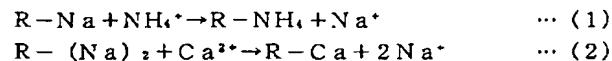
【0009】 アンモニアおよびフッ素イオンを含む廃水として代表的な半導体工場廃水の分析例を以下の表1に示す。

【表1】

【0011】 本発明の処理方法は、まず被処理水、すなわちアンモニアおよびフッ素イオン含有水を、アルカリ金属形のカチオン交換樹脂と接触させて、イオン交換によりアンモニアおよびアルカリ土類金属イオンが共存する場合は同イオンを交換吸着する。

3

【0012】接触の方法としては、カチオン交換樹脂を被処理水中に添加して攪拌する方法など、任意の方法を採用できるが、カチオン交換樹脂層に被処理水を通水して接触させる方法が好ましい。このときの通水速度は、含まれるアンモニアおよびアルカリ土類金属イオンの量その他の条件によって異なるが、一般的にはSV5~2\*



【0014】上記反応において、アルカリ土類金属イオンの方が選択性が高いため、アンモニアよりも先に交換吸着されるが、カチオン交換樹脂の交換容量に余裕をもたせることにより、アンモニアを交換吸着することができる。

【0015】アンモニアの交換吸着量は、図1に示すように、共存するカルシウムイオン等のアルカリ土類金属イオンあるいはアルミニウムイオンの量が少ないほど多い。従って、カルシウムイオン、アルミニウムイオン等を大量に添加するフッ素イオンの凝集分離の前に、カチオン交換樹脂により、アンモニアを除去することにより、アンモニアの交換吸着量は大幅に増大する。

【0016】またこれらの共存イオンが存在しないことにより、再生効率も良好になり、完全に再生されるため、アンモニアの除去率は高くなる。このため、イオン交換樹脂の再生廃液、脱水機の洗浄廃水等のカルシウムイオンを多量に含む水は、カチオン交換樹脂によるアンモニア除去後に混合するのが好ましい。

【0017】イオン交換工程は、アンモニアが処理水中にリークする時点で終了し、再生工程に移る。イオン交換工程の終点は、処理中のアンモニア濃度をチェックすることにより判定することができるが、被処理水の水質から、計算した通水量の通水を終了した時点を終点としてもよい。

【0018】カチオン交換樹脂と接触させて、アンモニアを除去した被処理水は、続いて凝集分離によりフッ素イオンを除去する。ここで使用する薬剤としては、フッ素イオンを不溶性化合物として析出させることができるもののが好ましい。このような薬剤としては、消石灰、塩化カルシウム等のカルシウム化合物、硫酸バンド、PAC等のアルミニウム化合物等があげられるが、カルシウム塩を使用すると汚泥発生量が少なくて好ましい。

【0019】フッ素イオンの凝集分離は、被処理水に前記薬剤を添加して、フッ素イオンを不溶性化合物として析出させる。この場合、必要により析出に適したpHに調整する。カルシウム化合物を用いる場合は、フッ化カルシウムとして析出する。アルミニウム化合物を用いる場合はフッ化アルミニウムとして析出した状態で、水酸化アルミニウムフロックにより凝集する。これらの場合、析出および凝集に必要な薬剤量を使用する。例えば

\* 0 hr<sup>-1</sup>程度が好ましい。

【0020】上記のイオン交換により、被処理中のアンモニアおよびアルカリ土類金属は、アルカリ金属がナトリウムで、アルカリ土類金属がカルシウムの場合、次式によりカチオン交換樹脂に交換吸着する。



カルシウム化合物の場合 500~2000 mg/l、アルミニウム化合物の場合 500~1000 mg/l 程度が適当である。

【0020】凝集分離に際しては、析出に用いた薬剤で凝集沈殿が起らない場合は、有機高分子凝集剤などの凝集助剤を添加して攪拌し、凝集を促進することができる。凝集分離は、不溶性化合物が凝集した状態で、沈降、濾過等の操作により、固液分離することにより行われる。

【0021】このようにアンモニアおよびフッ素イオンを除去した処理水はそのまま、または生物学的脱窒等の後処理を行って放流する。

【0022】アンモニアを交換吸着したカチオン交換樹脂は、再生工程においてアンモニアその他の交換吸着したイオンを溶離して、再生する。再生工程では、カチオン交換樹脂を、再生剤として、まずアルカリ水溶液と接触させて交換吸着しているアンモニアを溶離した後、アルカリ金属塩水溶液と接触させてアルカリ土類金属イオン等を溶離させる。アルカリ水溶液は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液であり、水酸化ナトリウム水溶液が一般的である。アルカリ金属塩は、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属の中性塩が使用でき、塩化ナトリウムが一般的である。

【0023】これらの再生剤との接触方法も制限されないが、イオン交換工程における接触方法と一致させるのが好ましい。従ってイオン交換工程において、カチオン交換樹脂層に通液した場合は、そのカチオン交換樹脂層に再生剤を通液再生を行うのが好ましい。この場合向流再生を行うのが好ましいが、並流再生でもよい。

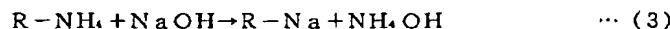
【0024】再生剤として用いるアルカリ水溶液の濃度は、あまり高いとアルカリ土類金属水酸化物が析出しあるので、アンモニアの溶離が可能な範囲において、できるだけ低濃度の水溶液を使用するのが好ましく、一般的には 0.1~5 重量% の濃度とするのが好ましい。この場合、アンモニア/アルカリ土類金属イオンのモル比が 1 以下の場合は、アルカリ水溶液の濃度として 0.1~0.5 重量%、1 以上の場合は 0.5~5 重量% とするのが好ましい。

【0025】再生に用いるアルカリ水溶液の量は、カチオン交換樹脂に交換吸着されたアンモニアと化学量論的にほぼ同量とすることにより、交換吸着されたアルカリ

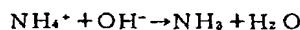
5

土類金属イオンが水酸化物となって析出するのを防止することができる。

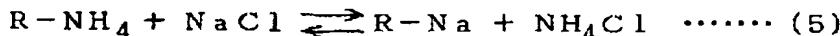
【0026】カチオン交換樹脂をアルカリ水溶液と接触\*



【0027】上記(3)式において、生成する水酸化アノニウムは弱塩基であるため、次式に示すように、イ※



これにより、反応は一方的に右側に進行するため、アルカリ金属塩で再生する場合よりも再生効率がよく、必要な再生剤量も化学量論的にはほぼ同量でよくなる。★10 【化1】



ここでアンモニアとナトリウムイオンは選択性が近似しており、濃度差により再生が行われるため、高濃度の再生剤を大量に必要とし、再生効率が悪くて、完全再生は困難である。

【0029】再生工程において、効率のよいアルカリ水溶液によりアンモニアを溶離することにより、塩で再生する場合よりも効率よく、高溶離率で溶離することができる。アルカリ水溶液により溶離すると、カチオン交換

\*させることにより、選択性の低いアンモニアが次式により溶離する。

※オノ化状態で存在することができず、カチオン交換樹脂に交換吸着されない状態になる。

… (4)

★【0028】すなわちアルカリ金属塩で再生する場合は、次式のように中性塩が生成する平衡反応となる。

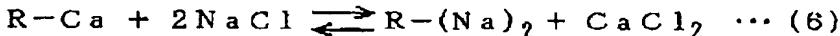
★10 【化1】

樹脂に交換吸着されているアルカリ土類金属が水酸化物☆

☆として析出するが、溶離に要するアルカリ水溶液の量はアンモニアと化学量論的にはほぼ同量でよいから、アルカリ土類金属水酸化物をほとんど析出させることなく、アンモニアのみを溶離させることができる。

【0030】アンモニアを溶離させた後、カチオン交換樹脂をアルカリ金属塩水溶液と接触させることにより、次式によりアルカリ土類金属イオン等を溶離し、カチオン交換樹脂をアルカリ金属形に再生する。

【化2】



【0031】上記(6)式は平衡反応であるから、高濃度のアルカリ金属塩を過剰に接触させることにより、アルカリ金属塩を溶離させる。アルカリ金属塩水溶液の濃度は5~15重量%程度が好ましい。なおアルカリ金属塩水溶液の通液に先立って、純水を通液して、アルカリ水溶液を押出しておくのが好ましい。

【0032】上記により生成する再生廃液はアンモニアまたはアルカリ土類金属を高濃度で含むため、これらを回収したり、あるいは酸化分解等の処理を行うことができる。

【0033】

【発明の効果】本発明の処理方法によれば、フッ素イオンの凝集分離を行う前に、イオン交換によりアンモニアを除去するため、フッ素イオンの凝集のために添加するアルカリ土類金属、アルミニウム等の影響を受けることなく、アンモニアをカチオン交換樹脂に交換吸着することができ、これによりアンモニアおよびフッ素イオンを効率よく除去することができ、後段の生物学的硝化脱窒処理を省略するか、あるいは小型化することができる。

【0034】この場合、アンモニアおよびアルカリ土類金属イオンが交換吸着したカチオン交換樹脂を、アルカリ水溶液と接触させアンモニアを溶離した後、アルカリ金属塩と接触させてアルカリ土類金属塩を溶離して再生するため、アルカリ土類金属水酸化物の生成を防止して、必要最低限のアルカリでアンモニアを効率よく高溶離率で溶離することができ、アルカリ土類金属イオンの蓄積もなくなる。

【0035】このためイオン交換時における残留アンモニアのリークがなくなり、大量の被処理水を処理することができ、大量のアンモニアを交換吸着して、効率よく溶離することができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実験例および実施例により説明する。各例中の%は重量基準である。

実験例

pH 7.2, NaCl : 1000 mg/l, F : 6.3 mg/l, Ca : 0~500 mg/l の人工廃水を、振盪時間4時間でNa形強酸性カチオン交換樹脂（ダイヤイオンSK1B、三菱化成（株）製）と接触させ、平衡吸着量を測定した。結果を図1に示す。

【0037】図1の結果より、アンモニアの交換吸着に際し、共存カルシウムイオンの影響が大きく、カルシウムイオン濃度が低いほど、アンモニアの吸着量が大きいことがわかる。

【0038】実施例1

pH 7.1, COD<sub>o</sub> : 63.3 mg/l, Ca : 27 mg/l, F : 70.0 mg/l, NH<sub>4</sub>-N : 50 mg/l, (NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>) - N : 0.4 mg/l の半導体工場廃水を、pH調整することなく、Na形強酸性カチオン交換樹脂層に通水し、アンモニアを吸着させたところ、樹脂層出口のNH<sub>4</sub>-N濃度が1 mg/lとなるまでのアンモニアの吸着量は、1.50 g-N/g-樹脂であった。

50 【0039】このアンモニアを除去した一次処理水に、

7

消石灰を $1500\text{ mg/l}$ となるように添加して、硫酸によりpH 7.5に調整し、フッ素イオンの凝集沈殿分離を行ったところ、 $\text{COD}_{\text{ss}}: 34\text{ mg/l}$ 、 $\text{Ca}: 630\text{ mg/l}$ 、 $\text{F}: 11.5\text{ mg/l}$ 、 $\text{NH}_4-\text{N}: 1\text{ mg/l}$ 以下、 $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2) - \text{N}: 0.4\text{ mg/l}$ であった。

## 【0040】比較例1

実施例1の原水に消石灰を $1500\text{ mg/l}$ となるように添加して、硫酸でpH 7.5に調整して、フッ素イオンの凝集分離を行ったところ、 $\text{COD}_{\text{ss}}: 35.5\text{ mg/l}$ 、 $\text{Ca}: 650\text{ mg/l}$ 、 $\text{F}: 12.0\text{ mg/l}$ 、 $\text{NH}_4-\text{N}: 4.9\text{ mg/l}$ 、 $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2) - \text{N}: 0.4\text{ mg/l}$ であった。

【0041】この一次処理水を実施例のNa形カチオン交換樹脂に通水したところ、アンモニアの吸着量は $0.83\text{ g-N/g-Resin}$ であった。

【0042】以上の結果より、実施例1のようにフッ素イオンの凝集分離の前にアンモニアをカチオン交換樹脂で除去することにより、大量のアンモニアを除去できることがわかる。

20

8

## 【0043】実施例2

実施例1でアンモニアおよびアルカリ土類金属イオンを吸着したカチオン交換樹脂に、0.5%水酸化ナトリウムをSV2で通液してアンモニアを溶離させた後、10%食塩水溶液を通液してアルカリ土類金属を溶離して、カチオン交換樹脂を再生した。この時の再生廃液中のアンモニア濃度は $306\text{ mg/l}$ 、 $\text{Ca}$ 濃度は $1800\text{ mg/l}$ であった。

## 【0044】比較例2

実施例2において、10%食塩水溶液のみで再生を行ったときの再生廃液中のアンモニア濃度は $138\text{ mg/l}$ 、 $\text{Ca}$ 濃度は $2700\text{ mg/l}$ であった。

【0045】以上の結果より、実施例2のように、アルカリ水溶液で再生後、アルカリ金属塩水溶液で再生することにより、アンモニアおよびアルカリ土類金属が大量に溶離し、効率よく、高溶離率で再生できることがわかる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実験例の結果を示すグラフである。

【図1】

